



AUSLEGESCHRIFT 1 152 535

F 36342 IVc/39b

ANMELDETAG: 22. MÄRZ 1962

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 8. AUGUST 1963

1

Es ist bekannt, Urethangruppen aufweisende Elastomere herzustellen, indem man einen Polyester mit endständigen Hydroxylgruppen mit einem Diisocyanat und gegebenenfalls einem Kettenverlängerungsmittel in einem solchen Verhältnis miteinander umsetzt, daß ein lagerfähiges wie Kautschuk verarbeitbares plastisches Zwischenprodukt erhalten wird, das dann in zweiter Stufe mit radikalbildenden Substanzen, wie z. B. Peroxyden, bei erhöhter Temperatur vulkanisiert und in den gummielastischen Zustand übergeführt wird. Praktisch verwendet man dazu Polyester vom Molekulargewicht um 2000, die durch Kondensation von Adipinsäure mit Glykolen, wie Äthylenglykol, Propylenglykol oder Butandiol, erhalten worden sind. Derartige Elastomere haben gewisse Nachteile, die sich vor allem in einer relativ geringen Hydrolysefestigkeit äußern. Verwendet man statt der Polyester Polyäther, so wird dieser Nachteil zwar behoben, aber die Lösungsmittelbeständigkeit des Elastomeren läßt dann zu wünschen übrig.

In anderen Arbeitsweisen der Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Elastomeren hat man Polyester mit Hexandiol-Komponenten eingesetzt, muß dann aber bei guter Hydrolysefestigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit eine erhebliche Kristallisationstendenz in Kauf nehmen, die eine geringe Kältefestigkeit zur Folge hat. Man könnte daran denken, durch die Mitverwendung von die Kristallisationstendenz störenden anderen Glykolen in der Polyesterkomponente die Kältefestigkeit des Elastomeren zu verbessern; es ist aber bekannt, daß besonders der Einbau von Glykolen mit seitenständigen Methylgruppen, wie 1,2-Propylenglykol, in das Polyester Ausgangsmaterial zu Elastomeren mit bedeutend verringerter Elastizität führt.

Man hat in peroxydvernetzten Polyesterurethanen auch bereits Polyester aus Adipinsäure und einem Gemisch aus 1,4-Butylenglykol und Äthylenglykol verwendet. Auch in diesen läßt sich durch Verzweigung der Säurekomponente die Kristallisationstendenz verringern, die Hydrolysefestigkeit jedoch läßt zu wünschen übrig. Gesucht wird bisher eine Möglichkeit, zu einem optimalen Eigenschaftsbild, d. h. gleichzeitig zu guter Hydrolysefestigkeit, geringer Kristallisationstendenz und größerer Elastizität zu kommen.

Dieses Ziel wird durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht, indem man bei der Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Elastomeren durch Vulkanisation von Polyesterurethanen auf Grundlage von mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern aus Adipinsäure und einer Glykol-

Verfahren zur Herstellung
von Urethangruppen aufweisenden
Elastomeren

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
LeverkusenDr. Karl-Ludwig Schmidt, Opladen,
Dr. Erwin Müller, Leverkusen,
und Dr. Julius Peter, Wien,
sind als Erfinder genannt worden

2

mischung, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln mit radikalbildenden Substanzen unter Formgebung als mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Polyester solche verwendet, die aus Adipinsäure und einer Glykollmischung aus 60 bis 75 Gewichtsprozent Hexandiol-1,6 und 25 bis 40 Gewichtsprozent 2,3-Butandiol und/oder 2,2-Dimethylpropandiol-1,4 erhalten worden sind.

Die Herstellung der als Ausgangsmaterial dienenden Polyester erfolgt in bekannter Weise, die Polyester weisen endständige Hydroxylgruppen auf und sollen zweckmäßig ein Molekulargewicht von 1000 bis 3000 haben. Als Diisocyanate seien beispielsweise p-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat genannt. Bevorzugt wird 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat verwendet. Als gegebenenfalls zu verwendende Kettenverlängerungsmittel eignen sich Glykole, wie beispielsweise Butandiol-1,4 oder 1,2-Propylenglykol, Diamine, wie z. B. 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, oder Wasser. Das Polyesterurethan wird im übrigen in bekannter Weise hergestellt, wobei die Mengenverhältnisse so gewählt werden, daß man ein nach den in der Gummiindustrie üblichen Methoden gut verarbeitbares Material erhält. Die Reihenfolge der miteinander umzusetzenden Komponenten ist dabei beliebig. Die Polyesterurethane können sowohl, je nach den Reaktionsbedingungen, endständige NCO-Gruppen oder aber besser endständige OH-Gruppen haben.

Die »Vulkanisation« dieser plastischen Polyesterurethane erfolgt nach bekannten Methoden durch Zusatz von radikalbildenden Substanzen und Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 130° C. Als geeignete radikalbildende Substanzen seien beispielsweise Di-

309 650/287

cumylperoxyd, tert. Butyl-cumylperoxyd, 2,5-Di-(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder Azoisobuttersäuredinitril genannt. Man pflegt im allgemeinen mit 0,5 bis 10% an radikalbildender Substanz auszukommen.

Selbstverständlich können vor der Vulkanisation Füllstoffe, wie Ruß oder Kieselsäure, und andere Hilfsstoffe in üblicher Weise zugesetzt werden.

Beispiel 1

a) Herstellung des Ausgangsmaterials

4380 Gewichtsteile Adipinsäure, 2360 Gewichtsteile Hexandiol-1,6 und 1465 Gewichtsteile Butandiol-2,3 werden bei Normaldruck unter Abdestillieren des Wassers bis zu einer Innentemperatur von 200° C verestert. Dann wird die Veresterung durch allmähliches Wasserstrahlvakuum zu Ende geführt. Man erhält einen Polyester mit Säurezahl 0,8 und OH-Zahl 55.

b) Herstellung des Elastomeren

1000 Gewichtsteile des obigen Polyesters werden bei 130° C im Wasserstrahlvakuum 1/2 Stunde entwässert. Anschließend gibt man 15 Gewichtsteile Butandiol-1,4 und dann 158 Gewichtsteile 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zu. Es wird noch etwa 10 Minuten bei 130° C gerührt und dann in Büchsen ausgegossen. Nach einer Ausheizzeit von 24 Stunden bei 100° C erhält man ein thermoplastisches Material mit einer Defo-Härte von 425 und einer Defo-Elastizität von 20.

100 Gewichtsteile dieses Materials werden auf einem Gummimischwerk mit 30 Gewichtsteilen Aktivruß, 1 Gewichtsteil Stearinsäure und 8 Gewichtsteilen Dicumylperoxyd (40%ig) gemischt und anschließend 20 Minuten bis 151° C in der Presse unter Formgebung vulkanisiert. Man erhält ein gummielastisches Material mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

Zerreifestigkeit	283 kg/cm ²
Bruchdehnung	395%
Shore-Härte A	65
Modul	174 kg/cm ²
Rckprallelastizitt	53%

Bleibende Dehnung nach einer

Minute 4%

Shore-Härte nach 4 Wochen Lagerung bei -5° C unverändert.

Beispiel 2

a) Herstellung des Ausgangsmaterials

Wie im Beispiel 1 wird ein Polyester hergestellt aus 4380 Gewichtsteilen Adipinsäure, 2600 Gewichtsteilen Hexandiol-1,6 und 1260 Gewichtsteilen 2,2-Dimethylpropandiol-1,3. Säurezahl 1,1, OH-Zahl 56.

b) Herstellung des Elastomeren

1000 Gewichtsteile dieses Polyesters werden wie im Beispiel 1 mit 15 Gewichtsteilen Butandiol-1,4 und 166 Gewichtsteilen 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zu einem thermoplastischen Material mit der Defo-Härte 750 und der Defo-Elastizität 28 umgesetzt.

Nach Mischen mit 30 Gewichtsteilen Aktivruß, 1 Gewichtsteil Stearinsäure und 8 Gewichtsteilen Dicumylperoxyd (40%ig) und Vulkanisation wie im Beispiel 1 erhält man ein Vulkanisat mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

Zerreifestigkeit	261 kg/cm ²
Bruchdehnung	415%
Shore-Härte A	60
Modul, 300%	148 kg/cm ²
Rckprallelastizitt	54%
Bleibende Dehnung nach einer Minute	5%

Shore-Härte nach 4 Wochen Lagerung bei -5° C unverändert.

Beispiel 3

Zum Vergleich werden aus Polyestern mit anderen Mischungsverhältnissen der Glykole sowie mit anderen Glykolen berhaupt Elastomere hergestellt, wie im Beispiel 1 beschrieben. Insbesondere werden die Rckprallelastizitt sowie die Kristallisationstendenz der Elastomeren verglichen.

Die Werte aus den Beispielen 1 und 2 sind zum Vergleich an den Kopf der Tabelle gestellt.

Hexandiol im Gemisch mit	Mischungsverhältnis (Gewicht) Hexandiol zu Glykol	Rckprallelastizitt %	Shore-Härte A	Shore-Härte A bei Lagerung bei -5° C
Butandiol-2,3	2:1,25	53	65	nach 4 Wochen unverändert
2,2-Dimethylpropandiol-1,3	2:1	54	60	nach 4 Wochen unverändert
Butandiol-2,3	1:1	42	65	nach 4 Wochen unverändert
Butandiol-2,3	1:2	33	52	nach 4 Wochen unverändert
2,2-Dimethylpropandiol-1,3	3:1	55	64	nach 2 Tagen: 92
2,2-Dimethylpropandiol-1,3	5:1	46	63	nach 2 Tagen: 95
Butandiol-1,3	1:2	45	64	nach 4 Wochen unverändert
Butandiol-1,3	2:1	46	67	nach 7 Tagen: 81
Butandiol-1,3	4:1	55	65	nach 1 Tag: 94
Butandiol-1,4	1:2	53	65	nach 1 Tag: 96
Butandiol-1,4	1:1	54	65	nach 1 Tag: 96
Butandiol-1,4	2:1	49	65	nach 1 Tag: 96
Propylenglykol-1,2	1:1,5	42	61	nach 4 Wochen unverändert
Propylenglykol-1,2	1:0,8	50	61	nach 4 Wochen unverändert
Propylenglykol-1,2	1:0,4	54	66	nach 7 Tagen: 86
Propylenglykol-1,2	1:0,3	52	64	nach 1 Tag: 96
Hexandiol-2,5	1:0,7	36	50	nach 4 Wochen unverändert
Monooxthyliertes Hexandiol-1,6		44	49	nach 4 Wochen unverändert

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Elastomeren durch Vulkanisation von Polyesterurethanen auf Grundlage von mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern aus Adipinsäure und einer Glykolsmischung. Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln mit radikalbildenden Substanzen unter Formgebung, dadurch gekennzeichnet 5 10

zeichnet, daß als mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisende Polyester solche verwendet werden, die aus Adipinsäure und einer Glykolsmischung aus 60 bis 75 Gewichtsprozent Hexandiol-1,6 und 25 bis 40 Gewichtsprozent 2,3-Butandiol und/oder 2,2-Dimethylpropanediol-1,3 erhalten worden sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 953 539.